

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 18 017.6

Anmeldetag: 19. April 2003

Anmelder/Inhaber: Goldschmidt AG, 45127 Essen/DE

Bezeichnung: Neuartige Polyestersiloxanacrylate, deren Verwendung als Additive in strahlenhärtbaren Beschichtungen und Druckfarben und Verfahren zu deren Herstellung

IPC: C 08 G, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Januar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

Neuartige Polyestersiloxanacrylate, deren Verwendung als Additive in strahlenhärtbaren Beschichtungen und Druckfarben und Verfahren zu deren Herstellung

Gegenstand der Erfindung sind neuartige Polyestersiloxanacrylate, deren Verwendung als Additive in strahlenhärtbaren Beschichtungen und Druckfarben und Verfahren zu deren Herstellung.

Die neuartigen Polyestersiloxanacrylate weisen hervorragende Eigenschaften als Additive in strahlenhärtenden Beschichtungen, Druckfarben und/oder Drucklacken auf. Die neuartigen Polyestersiloxanacrylate sind mit flüssigen Beschichtungen, Druckfarben und/oder Drucklacken hochverträglich, sie besitzen polymerisierbare Gruppen, so dass das Risiko der Migration von Additivbestandteilen minimiert wird und sie fördern den Verlauf und die Netzeigenschaften der noch flüssigen Beschichtungen, Druckfarben und/oder Drucklacke. Die gehärteten Beschichtungen, Druckfarben und/oder Drucklacke weisen eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Verschmutzung durch Filzschreibern ("marker resistance") auf, ohne die Gleiteigenschaften der ausgehärteten Beschichtung unbefriedigend zu machen.

Die Strahlenhärtung durch UV-Licht oder Elektronenstrahlen ist ein schneller, effizienter und umweltschonender Weg, um polymerisierbare Monomere oder Oligomere zu härten. Keine Emissionen, geringe Investitionskosten und niedriger Energiebedarf durch kurze Trockenanlagen, hohe Produktionszahlen dank schneller Härtung und in vielen Fällen eine bessere Qualität der Beschichtung, vor allem hinsichtlich Glanz und Abriebfestigkeit, sind Gründe dafür, dass auf dem Gebiet der Industrielacke die Strahlenhärtung die expansivste Applikationsform darstellt.

Strahlenhärtende Beschichtungen, Druckfarben und/oder Drucklacke sind bekannt und beispielsweise in "UV & EB Curing Formulations for Printing Inks, Coatings & Paints" (R. Holman, P. Oldring, London 1988) beschrieben.

5

Es besteht ein wachsender Bedarf an Additiven für Beschichtungen und Drucklacke, die die Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Verschmutzungen aller Art erhöhen. Insbesondere Verschmutzungen durch Filzschreiber sind unerwünscht ("marker resistance", "Antigraffiti-Effekt"). Die Schäden, die durch Verunreinigungen mit Filzschreibern an Möbeln, Fußböden, Wänden und anderen Oberflächen entstehen sind immens.

15 Um die sog. "marker resistance" von strahlenhärtbaren Beschichtungen und Drucklacken zu erhöhen, werden heute üblicherweise Fluorverbindungen und/oder Siliconpolymere eingesetzt (EP-A-0 493 172, WO-A-98/03574).

20 Nachteil dieser Fluor- und/oder Siliconverbindungen ist jedoch, dass sie in größeren Mengen eingesetzt werden müssen, um einen hinreichenden Schutzeffekt zu erzielen (Comonomere, Copolymere).

25 Da sie oft nicht während des Härtungsprozesses mit dem Bindemittel reagieren, können die Additive aus der gehärteten Beschichtung und/oder dem Drucklack heraus migrieren und sich als störender Film an der Oberfläche bemerkbar machen.

30 Die Fluor- und/oder Siliconverbindungen sind oft stark unverträglich mit der Beschichtung und/oder dem Drucklack, so dass Trübungen und Oberflächenstörungen (Krater, Orangenhaut, Delen) im Lack entstehen können.

35 Weiterhin verringern solche Additive deutlich den Gleitwert der Beschichtung, so dass rutschige Oberflächen entstehen. Insbe-

sondere im Bereich der Fußbodenlackierung (Parkett, Linoleum, PVC) ist ein solcher Effekt unerwünscht, da ein sicheres Betreten der Fußbodenbeschichtung gewährleistet sein muß. Ein gewisser Gleitwert der Beschichtung darf daher nicht unterschritten werden.

Es besteht also ein wachsender Bedarf an Additiven für strahlenhärtbare Beschichtungen und/oder Drucklacke, die strahlenhärtbare Gruppen aufweisen, hochverträglich sind, die die sog. "marker resistance" von Beschichtungen und/oder Drucklacken verbessern und die Gleiteigenschaften der Beschichtung nicht unbefriedigend machen.

Es war somit die Aufgabe der vorliegenden Erfindung Additive bereitzustellen, die strahlenhärtbare Gruppen aufweisen, hochverträglich sind, die die sog. "marker resistance" von Beschichtungen und/oder Drucklacken verbessern und die Gleiteigenschaften der Beschichtung nicht unbefriedigend machen.

Umsetzungsprodukte von organisch modifizierten Polysiloxanen mit Isocyanaten und Acrylaten sind bekannt und in der Literatur beschrieben. Zum Beispiel beschreibt WO-A-00/12588 u.a. die Verwendung solcher Polymere in der Haarkosmetik. EP-A-0 937 998 beschreibt die Verwendung von Polysiloxanen, die über eine Urethangruppe mit polymerisierbaren Gruppen verknüpft sind, in Kontaktlinsenmaterialien.

Die Eigenschaften von reinen, UV-gehärteten Polydimethylsiloxan-Harnstoff-Acrylaten werden von X. Yu et al, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 2115-2135 (1985) beschrieben.

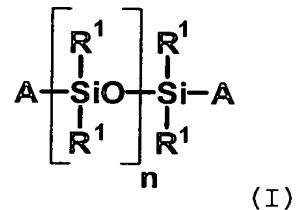
In der genannten Literatur wird die Verwendung von Umsetzungsprodukten von organisch modifizierten Polysiloxanen mit Isocyanaten und Acrylaten als Additive in strahlenhärtenden Beschichtungen, Druckfarben und/oder Drucklacken nicht beschrieben. Weiterhin werden auch Umsetzungsprodukte aus organisch modifi-

zierten Polysiloxanen mit Isocyanaten und Polyesteracrylaten zu Polyester-siloxanacrylaten nicht erwähnt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass vorgenannte Aufgabe gelöst wird durch neuartige Polyester-siloxanacrylate, erhältlich durch die Umsetzung von einem oder mehreren organisch modifizierten Polysiloxanen mit einem oder mehreren Polyisocyanaten mit jeweils wenigstens zwei Isocyanatgruppen und einem oder mehreren Polyesteracrylaten oder Polyester-methacrylaten.

Ein Gegenstand der Erfindung sind daher Polyester-siloxanacrylate, erhältlich durch die Umsetzung von

I.) einem oder mehreren organisch modifizierten Polysiloxanen der allgemeinen Formel (I)



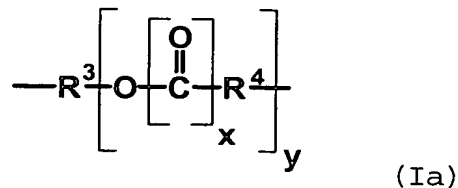
wobei die Reste

R^1 im Molekül gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,

A gleich oder verschieden sind und

$-R^2-X$ bedeuten, wobei

R^2 ein Rest der allgemeinen Formel (Ia)

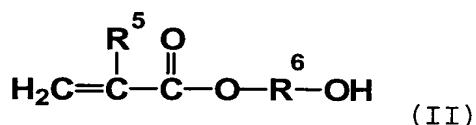


ist,

- 5
- R^3 ein zweiwertiger, gegebenenfalls substituierter Alkyl- oder Alkenylrest mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen ist,
- R^4 untereinander gleich oder verschieden sind und zweiwertige, gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Alkylreste sind,
- x unabhängig voneinander einen Wert von 0 oder 1,
- 10 y unabhängig voneinander einen Wert von 0 bis 100 hat und
- X eine mit Isocyanaten reaktive Gruppe ist und

15 II.) einem oder mehreren Polyisocyanaten mit jeweils wenigstens zwei Isocyanatgruppen und

III.) einem oder mehreren Polyesteracrylaten oder Polyester-methacrylaten der allgemeinen Formel (II)



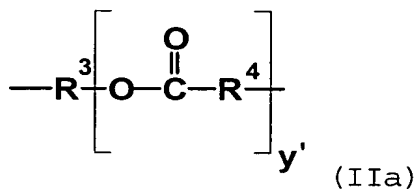
20

worin

R^5 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet und

R^6 ein Rest der allgemeinen Formel (IIa)

25



ist, wobei

R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben und

30

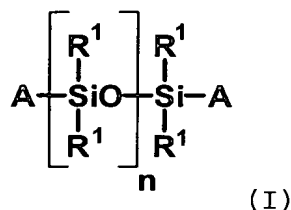
y' einen Wert von 1 bis 50 hat,

- 64.12.03

gegebenenfalls in Gegenwart von Inhibitoren, Katalysatoren und gegebenenfalls weiteren mit Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der neuartigen Polyestersiloxanacrylate, wobei zunächst in erster Stufe (S₁)

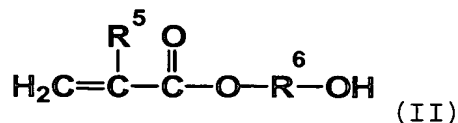
10 a) ein oder mehrere organisch modifizierte Polysiloxane der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste

15 A und R¹ die oben angegebene Bedeutung haben mit

20 b) einem oder mehreren Polyisocyanaten mit jeweils wenigstens zwei Isocyanatgruppen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inhibitoren und Katalysatoren zu einem Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymer umgesetzt werden und anschließend mit (S₂) einem oder mehreren Polyesteracrylaten oder Polyester-methacrylaten der allgemeinen Formel (II)



25

worin die Reste

R⁵ und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben und

gegebenenfalls in einer weiteren Stufe (S_3) mit vorzugsweise monofunktionellen mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisenden Verbindungen nach an sich bekannten Verfahren umgesetzt werden.

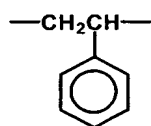
5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polyester-siloxan-acrylate, erhältlich durch Umsetzung von einem oder mehreren organisch modifizierten Polysiloxanen der allgemeinen Formel (I) mit einem oder mehreren Polyisocyanaten mit jeweils wenigstens zwei Isocyanatgruppen im Molverhältnis von 1 : 1,60 bis 1 : 1,95 und im wesentlichen äquivalenten Mengen (bezogen auf OH-Gruppen der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und Isocyanatgruppen des Prepolymeren aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und Isocyanaten) von einem oder mehreren Polyesteracrylaten oder Polyester-methacrylaten der allgemeinen Formel (II) gegebenenfalls in Gegenwart von Inhibitoren, Katalysatoren und gegebenenfalls weiteren mit Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen.

20 Beispiele für den Rest R^1 sind Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- und/oder Butylreste. Besonders bevorzugt sind Methylreste.

25 Beispiele für den Rest R^3 sind zweiwertige, gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Alkenylreste mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen, wie $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, $-(\text{CH}_2)_8-$ und $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$.

30 Beispiele für den Rest R^4 sind zweiwertige, gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Aralkylreste mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen, wie $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, $-(\text{CH}_2)_8-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ und



Beispiele für X sind Isocyanat-reaktive Gruppen, wie zum Beispiel Hydroxyl-, primäre Amino- und sekundäre Aminogruppen.

Beispiele für organisch modifizierte Polysiloxane der allgemeinen Formel (I) sind α,ω -hydroxyfunktionelle Polysiloxane, α,ω -aminofunktionelle Polysiloxane, α,ω -polyetherfunktionelle Polysiloxane und α,ω -polyesterfunktionelle Polysiloxane, wie sie zum Beispiel unter den Handelsnamen Tegomer[®] und Tegopren[®] von der Goldschmidt AG erhältlich sind.

Polyisocyanate im Sinne der vorliegenden Erfindung besitzen wenigstens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül. Beispiele für Polyisocyanate sind insbesondere Diisocyanate und Triisocyanate. Geeignete Diisocyanate umfassen beispielsweise Toluylendiisocyanat (TDI), Hexamethylendiisocyanat (HMDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI). Ferner stehen Oligomere einiger dieser Produkte, zum Beispiel aus HMDI (Trimer) und IPDI (Trimer) zur Verfügung. Solche Polyisocyanate sind zum Beispiel unter den Handelsnamen Desmodur[®] N 3300 von der Bayer AG und Vestanat[®] T1890/100 von der Degussa AG erhältlich.

Beispiele für Polyesteracrylate oder Polyestermethacrylate der allgemeinen Formel (II) sind Verbindungen, wie sie von der Firma Daicel Chemical Industries unter den Handelsnamen Placel[®] FA bzw. Placel[®] FM erhältlich sind.

Inhibitoren im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen insbesondere Stabilisatoren für (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureester. Geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise Hydrochinonmonomethylether, wahlweise auch Hydrochinon und/oder Phenothiazin, die in Mengen eingesetzt werden können, die für die Stabilisierung von (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureester üblich sind.

Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen insbesondere Metallverbindungen, die die Reaktion der Isocyanatgruppen beschleunigen. Geeignete Katalysatoren sind zum Beispiel unter dem Handelsnamen Kosmos® von der Goldschmidt AG erhältlich.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die neuartigen Polyestersiloxanacrylate dadurch gekennzeichnet, dass

10

n einen Wert von 5 bis 100, insbesondere 10 bis 50,
 x einen Wert von 0 oder 1,
 y einen Wert von 0 bis 20, insbesondere 0 bis 10,
 y' einen Wert von 1 bis 20, insbesondere 2 bis 10 hat.

15

Die erfindungsgemäßen neuartigen Polyestersiloxanacrylate können vorteilhaft in strahlenhärtenden Beschichtungen, Druckfarben und/oder Drucklacken in einer Konzentration von 0,01 bis 10,0 Gew.-% vorzugsweise von 0,5 bis 2 Gew.-% enthalten sein.

20

Gegebenenfalls können sie in Mischung mit strahlenhärtbaren Verbindungen, wie zum Beispiel Acrylaten und Methacrylaten als Additive in strahlenhärtenden Beschichtungen, Druckfarben und/oder Drucklacken mitverwendet werden.

25

Allgemeine Herstellvorschrift:

Im Folgenden wird die Herstellung eines erfindungsgemäßen neuartigen Polyestersiloxanacrylats beschrieben.

5

In einem trockenen Dreihalskolben, der mit einem Rührer, Intensivkühler, Thermometer und Tropftrichter ausgerüstet ist, werden das Polyisocyanat, ein geeignetes inertes Lösemittel und eine wirksame Menge des Inhibitors vorgelegt. Unter Rühren wird die Mischung auf 80 bis 100 °C erwärmt und eine wirksame Menge eines Katalysators zugegeben.

Anschließend wird das organisch modifizierte Polysiloxan langsam zugetropft. Es kommt zu einer leicht exothermen Reaktion. Nachdem der Isocyanatgehalt auf den zu erwartenden Wert abgesunken ist, wird eine auf den Restisocyanatgehalt bezogene, im wesentlichen äquivalente Menge (0,8 bis 1,2) eines Polyesteracrylats zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss erhitzt, bis ein kompletter Isocyanatumsatz erreicht ist. Gegebenenfalls kann der verbliebene Restisocyanatgehalt mit einer weiteren niedermolekularen, mit Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen reduziert werden.

Ausführungsbeispiele:

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen
näher erläutert. Analog der vorgenannten allgemeinen Herstell-
5 vorschrift werden die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen
1 bis 5 hergestellt (Tabelle 1):

Tabelle 1:

Verbindung	Polyisocyanat	Polysiloxan	Polyesteracrylat ca.1 Equiv. auf Rest NCO-Gehalt
1	2 Mol Desmodur® N 3300 (Bayer AG; Oligoisocyanat)	1 Mol Tegomer® H-Si 2111 (Goldschmidt AG; α,ω -hydroxy- funktionelles Polysiloxan, M ca. 1000)	Placel® FA 6 (Daicel Chemical Industries)
2	2 Mol Vestanat® T1890/100 (Degussa AG; Oligoisocyanat)	1 Mol Tegomer® H-Si 2311 (Goldschmidt AG; α,ω -hydroxy- funktionelles Polysiloxan, M ca. 3000)	Placel® FM 5 (Daicel Chemical Industries)
3	2 Mol Vestanat T1890/100 (Degussa AG; Oligoisocyanat)	1 Mol Tegomer® A-Si 2322 (Goldschmidt AG; α,ω -amino- funktionelles Polysiloxan, M ca. 3000)	Placel® FA 6 (Daicel Chemical Industries)
4	1,8 Mol Vestanat® T1890/100 (Degussa AG; Oligoisocyanat)	1 Mol Tegopren® 5845 (Goldschmidt AG; α,ω -polyether- funktionelles Polysiloxan, M ca. 3000)	Placel® FA 2 (Daicel Chemical Industries)
5	1,8 Mol Vestanat® T1890/100 (Degussa AG; Oligoisocyanat)	1 Mol Tegomer® H-Si 2311 (Goldschmidt AG; α,ω -hydroxy- funktionelles Polysiloxan, M ca. 3000)	Placel® FA 6 (Daicel Chemical Industries)

Es ist dem Fachmann geläufig, dass die oben genannten Verbindungen als Stoffgemische vorliegen. Die mittleren Molekulargewichte der genannten Verbindungen wurden aus den Isocyanatwerten und den Hydroxyl- bzw. Aminzahlen berechnet.

5

Zum Vergleich wurden folgende nicht erfindungsgemäßen Verbindungen ausgewählt:

Vergleich 1:

10

Ein handelsübliches Siloxanacrylat, das unter dem Handelsnamen Tego® Rad 2700 von der Tego Chemie Service GmbH erhältlich ist.

15 Vergleich 2:

Ein handelsübliches Polyestersiloxan, das unter dem Handelsnamen Tego® Glide 422 von der Tego Chemie Service GmbH erhältlich ist.

20

Vergleich 3:

Ein handelsübliches Polyethersiloxan, das unter dem Handelsnamen Tego® Glide 440 von der Tego Chemie Service GmbH erhältlich ist.

25

Prüfrezeptur:

Als UV-härtbarer Prüflack wurde folgende Rezeptur ausgewählt (Tabelle 2):

5

Tabelle 2:

Rohstoff	%
Ebecryl® 608 (UCB Chemicals; Epoxyacrylat)	44,5
Laromer® TPGDA (BASF AG; Tripropylenglykol-diacrylat)	45,5
Benzophenon	5
Ebecryl® P 115 (UCB Chemicals; Aminofunktionelles Acrylat)	5

10 Der UV-härtbare Prüflack wird auf übliche Weise gemäß der vor-
stehenden Rezeptur formuliert. Als letzter Rezepturbestandteil
wird jeweils 0,5 % (Wirkstoffgehalt) des Siliconadditivs hinzu-
gegeben.

15 Zur Bestimmung der anwendungstechnischen Eigenschaften der ge-
härteten Beschichtungen werden die Formulierungen mittels eines
Spiralrakels 50 µm nass auf zuvor mit Isopropanol gereinigte
PVC-Bodenbelag-Prüfstücke aufgerakelt. Die Härtung erfolgt
durch Einwirkung von UV-Licht mit 120 W/cm mit einer Bahnge-
schwindigkeit von 10 m/min. Dieser Vorgang wird jeweils zweimal
20 wiederholt.

Zur Bewertung der sog. "marker resistance" werden mit verschie-
denen handelsüblichen Filzschreibern (Prüfstifte, z.B. Edding®
3000) Schriftzüge simuliert. Bewertet wird das optische Er-

- scheinungsbild des sich ergebenden Prüfstrichs. Bei sehr guter marker resistance wird sich der Prüfstrich auf der Lackoberfläche zusammenziehen und somit nur kleinere Flächen bedecken, die einfach, ggf. unter Zuhilfenahme von Löse- oder Putzmitteln, entfernt werden können. Die Beurteilung erfolgt auf einer
- 5 Skala von 1 bis 4, wobei 1 einen Film mit hervorragender "marker resistance" beschreibt, 4 von schlechter "marker resistance" zeugt.
- 10 Anschließend werden der Verlauf, Kraterneigung und Trübung des Lackes optisch beurteilt. Die Beurteilung erfolgt auf einer Skala von 1 bis 4, wobei 1 einen störungsfreien Film beschreibt, 4 von starken Filmstörungen (Krater, Dellen, Trübungen, Orangenhaut etc.) zeugt.
- 15 Der Gleitwert der gehärteten Beschichtung wird mit Hilfe eines speziell umgebauten elektromotorischen Filmaufziehgerätes mit konstantem Vorschub bestimmt. Auf der beweglichen Rakelhalterung ist anstelle des eingelegten Filmziehrakels eine Platte
- 20 montiert, die am anderen Ende des Gerätes auf Rollen liegt. Mit Hilfe der Rakelhalterung kann die Platte, auf der das beschichtete Substrat befestigt ist, bewegt werden. Um den Gleitwert zu bestimmen, wird ein Gewicht (200 g) mit flächiger Filzunterlage auf die beschichtete Folie gesetzt. Die auf der Platte befindliche beschichtete Folie wird mit einer Geschwindigkeit von
- 25 11 mm/s unter dem Gewicht weggezogen. Die hierfür notwendige, vertikale Kraft wird mit Hilfe eines Kraftaufnehmers gemessen und als Gleitwert bezeichnet.

Tabelle 3:

	marker resistance	Verlauf	Trübung	Gleitwert (cN)
Kein Additiv	5	1	Klar	443
Verbindung 1	2-3	2	Klar	317
Verbindung 2	1-2	2	Klar	221
Verbindung 3	1-2	1	Klar	234
Verbindung 4	2-3	1	Klar	256
Verbindung 5	1	1	Klar	238
Vergleich 1	1-2	5	Stark trüb	71
Vergleich 2	4	2	Leicht trüb	125
Vergleich 3	4-5	2	klar	65

5 Wie aus der vorhergehenden Tabelle 3 ersichtlich ist, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Polyestersiloxanacrylate durch ein Optimum an "marker resistance" aus, wobei die weiteren anwendungstechnischen Eigenschaften (Verlauf, Trübung, Gleitwert) auf einem unerwartet hohen Niveau verbleiben.

10

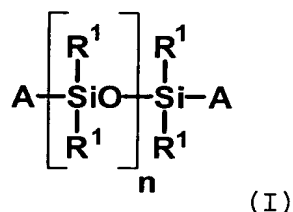
Gegenüber den nicht-erfindungsgemäßen Siloxanverbindungen verbleiben insbesondere die Gleitwerte der erfindungsgemäßen Polyestersiloxanacrylate auf einem akzeptablen hohen Niveau (> 200 cN).

Patentansprüche:

1. Polyestersiloxanacrylate, erhältlich durch die Umsetzung von

5

I.) einem oder mehreren organisch modifizierten Polysiloxanen der allgemeinen Formel (I)



10

wobei die Reste

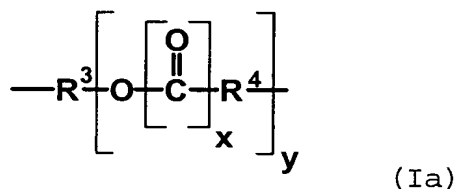
R^1 im Molekül gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,

A gleich oder verschieden sind und

$-\text{R}^2-\text{X}$ bedeuten, wobei

15

R^2 ein Rest der allgemeinen Formel (Ia)



ist,

20

R^3 ein zweiwertiger, gegebenenfalls substituierter Alkyl- oder Alkenylrest mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen ist,

R^4 untereinander gleich oder verschieden sind und zweiwertige, gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Aralkylreste sind,

25

x unabhängig voneinander einen Wert von 0 oder 1,

- 24.12.03

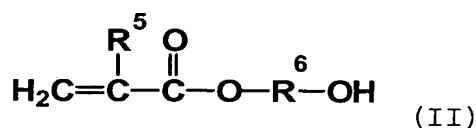
y unabhängig voneinander einen Wert von 0 bis 100 hat und

X eine mit Isocyanaten reaktive Gruppe ist und

5 II.) einem oder mehreren Polyisocyanaten mit jeweils wenigstens zwei Isocyanatgruppen und

III.) einem oder mehreren Polyesteracrylaten oder Polyester-
methacrylaten der allgemeinen Formel (II)

10

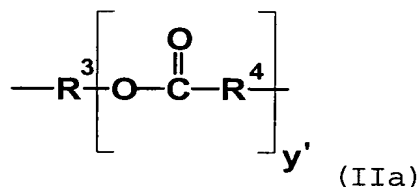


worin

R⁵ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet und

15

R⁶ ein Rest der allgemeinen Formel (IIa)



ist, wobei

R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben und

20

y' einen Wert von 1 bis 50 hat,

gegebenenfalls in Gegenwart von Inhibitoren, Katalysatoren und
gegebenenfalls weiteren mit Isocyanaten reaktiven Gruppen auf-
weisenden Verbindungen.

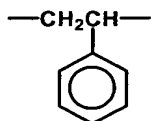
25

2. Polyestersiloxanacrylate gemäß Anspruch 1, erhältlich durch
Umsetzung von einem oder mehreren organisch modifizierten
Polysiloxanen der allgemeinen Formel (I) mit einem oder
mehreren Polyisocyanaten mit jeweils wenigstens zwei
Isocyanatgruppen im Molverhältnis von 1 : 1,60 bis 1 : 1,95

30

und im wesentlichen äquivalenten Mengen (bezogen auf OH-Gruppen der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und Isocyanatgruppen des Prepolymeren aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und Isocyanaten) von einem oder mehreren Polyesteracrylaten oder Polyestertermethacrylaten der allgemeinen Formel (II) gegebenenfalls in Gegenwart von Inhibitoren, Katalysatoren und gegebenenfalls weiteren mit vorzugsweise monofunktionellen mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisenden Verbindungen.

3. Polyestersiloxanacrylate gemäß den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen der allgemeinen Formel (I) R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, $-(\text{CH}_2)_8-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, $-(\text{CH}_2)_8-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$,



4. Polyestersiloxanacrylate gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

n einen Wert von 5 bis 100,
x einen Wert von 0 oder 1,
y einen Wert von 0 bis 20, hat.

5. Polyestersiloxanacrylate gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) y' einen Wert von 1 bis 20, hat.

6. Polyestersiloxanacrylate gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanate Toluylen-

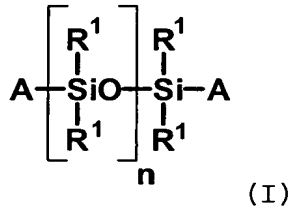
diisocyanat (TDI), Hexamethylendiisocyanat (HMDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI) und deren Oligomere mitverwendet werden.

5

7. Verfahren zur Herstellung der Polyestersiloxanacrylate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in erster Stufe (S₁)

10

a) ein oder mehrere organisch modifizierte Polysiloxane der allgemeinen Formel (I)



15

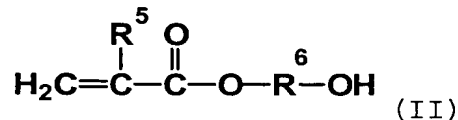
worin die Reste

A und R¹ die oben angegebene Bedeutung haben, mit

20

b) einem oder mehreren Polyisocyanaten mit jeweils wenigstens zwei Isocyanatgruppen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inhibitoren und Katalysatoren zu einem Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymer umgesetzt werden und anschließend in zweiter Stufe (S₂) mit einem oder mehreren Polyesteracrylaten oder Polyester-methacrylaten der allgemeinen Formel (II)

25



30

worin die Reste R⁵ und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben und gegebenenfalls in einer weiteren Stufe mit vorzugsweise monofunktionellen mit Isocyanaten reak-

24.12.03

tiven Gruppen aufweisenden Verbindungen nach an sich bekannten Verfahren umgesetzt werden.

- 5 8. Verwendung von ein oder mehreren Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Additive in strahlenhärtenden Beschichtungen.
- 10 9. Strahlenhärtende Beschichtungen, Druckfarben und/oder Drucklacke enthaltend als Additive 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die strahlenhärtende Beschichtung, ein oder mehrere Verbindungen gemäß Anspruch 1.

24.12.03

Zusammenfassung:

Neuartige Polyestersiloxanacrylate, erhältlich durch die Um-
setzung von einem oder mehreren organisch modifizierten Poly-
siloxanen mit einem oder mehreren Polyisocyanaten mit jeweils
5 wenigstens zwei Isocyanatgruppen und einem oder mehreren Poly-
esteracrylaten oder Polyestermethacrylaten und deren Verwendung
als Additive in strahlenhärtbaren Beschichtungen und Druckfar-
ben zur Verbesserung der Beständigkeit der Beschichtung gegen-
10 über Verschmutzungen aller Art.